

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012465

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08J 5/18

C08K 3/36

C08K 7/16

G02B 1/04

G02B 5/30

(21)Application number : 09-170183

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 26.06.1997

(72)Inventor : SASAKI SHIGEKUNI
MATSUURA TORU
KOSHIYUBU NOBUTAKE
MARUNO TORU
YAMADA NORIYOSHI

(54) POLYAMIC ACID SOLUTION, POLYIMIDE FILM, AND METHOD FOR CONTROLLING PROPERTIES OF POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamic acid soln. which is useful for producing a polyimide film of which the refractive index or thermal expansion coefficient can be controlled without detriment to the light transmittance and which exhibits a remarkably decreased birefringence by using a polyamic acid and fine silicon dioxide particles having specified particle sizes as the main ingredients and by adjusting the content of the particles.

SOLUTION: Fine silicone dioxide particles having particle sizes of 0.5-50 nm, pref. 5-50 nm, and a polyamic acid, pref. a fluorinated polyamic acid [e.g. one prepd. by reacting 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride with 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl], are used as the main ingredients. The amt. of the silicone dioxide particles incorporated into a polyimide film is required to be 50 wt.% or lower in terms of mechanical strengths and to be 1 wt.% or higher in terms of controlling the properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3486325

[Date of registration] 24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

• NOTICES •

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silicon-dioxide particle content polyamide acid solution characterized by the particle size of a silicon-dioxide particle being 0.5-50nm in the silicon-dioxide particle content polyamide acid solution which uses a silicon-dioxide particle and a polyamide acid as a principal component.

[Claim 2] The silicon-dioxide particle content polyamide acid solution according to claim 1 characterized by a polyamide acid solution being a fluorination polyamide acid solution.

[Claim 3] The silicon-dioxide particle content polyimide film characterized by the particle size of a silicon-dioxide particle being 0.5-50nm in the silicon-dioxide particle content polyimide film which uses a silicon-dioxide particle and polyimide as a principal component.

[Claim 4] The silicon-dioxide particle content polyimide film according to claim 3 characterized by polyimide being fluorination polyimide.

[Claim 5] The refractive-index control approach of the polyimide film characterized by blending the silicon-dioxide particle whose particle size is 0.5-50nm, adjusting the loadings into a polyimide film, and controlling a refractive index.

[Claim 6] The coefficient-of-thermal-expansion control approach of the polyimide film characterized by blending the silicon-dioxide particle whose particle size is 0.5-50nm, adjusting the loadings into a polyimide film, and controlling coefficient of thermal expansion.

[Claim 7] The birefringence reduction approach of the polyimide film characterized by blending the silicon-dioxide particle whose particle size is 0.5-50nm into a polyimide film, and reducing a birefringence.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyimide ingredient which can be used especially for an optical application, and its property control about a new polyimide ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyimide is used by polymeric materials excellent in thermal resistance as electronic ingredients, such as interlayer insulation films, such as LSI, and a full key SHIBURU printed circuit board. It is the important point whether a semi-conductor process can be suited for an electronic ingredient or a pewter process can be borne, therefore thermal resistance is an indispensable property. It can be said that application into an electronic ingredient is an application place by which the engine performance of polyimide excellent in thermal resistance is demonstrated without how.

[0003] By the way, also in an optical material, the same demand as an electronic ingredient has been actualizing with progress of an optical transmission system. For example, since compatibility with a semi-conductor process is required of production of optical waveguide indispensable to an optical bill of materials and optical wiring and electric wiring are produced on the same substrate, pewter thermal resistance is also required of optical waveguide. As an old giant-molecule optical material, although there are polymethylmethacrylate, a polycarbonate, polystyrene, etc., it does not have the thermal resistance which bears a pewter process. Since it excels in thermal resistance, the point polyimide is expectable also as an optical material.

[0004] Although various engine performance is required of polyimide when using polyimide as an optical material, especially light transmission nature, a refractive-index controllability, a coefficient-of-thermal-expansion controllability, and low form birefringence are a property very important as an optical material. Light transmission nature is important especially when using polyimide as an optical propagation medium, a refractive-index controllability — association of light — shutting up — etc. — is important. Moreover, the coefficient-of-thermal-expansion controllability is important in order to solve the problem by the stress generated by the difference of coefficient of thermal expansion with a substrate, for example, the camber of a substrate, adhesion dependability, etc. Low form birefringence is still more important in order not to start the polarization dependency of an optic.

[0005] Generally, polyimide presents brown peculiar to polyimide and is inferior to light transmission nature. It is [that is not used for the optical application until now / biggest] reasonable in being inferior to light transmission nature. The example of the polyimide which a report of some recently was beginning to be carried out about improvement in the light transmission nature of polyimide, for example, was excellent in 28 pages of SAMPE JOURNAL JULY/AUGUST-1985 at light transmission nature is reported. Moreover, this invention persons clarify the fluorination polyimide which was excellent in JP.3-72528A at light transmission nature. About the refractive-index controllability, this invention persons copolymerized two kinds of fluorination polyimide by JP.4-8734A, and are realized by adjusting a fluorine content. Moreover, in JP.6-51146A, an electron ray is irradiated at fluorination polyimide and it is shown clearly by controlling the exposure that a refractive index is controllable. About coefficient-of-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/10/03

polyimide, and mixture can also be used.

[0018] The following is mentioned as tetracarboxylic acid and the acid anhydride as the derivative, an acid chloride, an esterification object, etc. Here, the example as tetracarboxylic acid is given.

[0019] Pyromellitic acid, JI (trifluoromethyl) pyromellitic acid, (Trifluoromethyl) JI (heptafluoro propyl) pyromellitic acid, pentafluoro ethyl pyromellitic acid, Screw [3 and 5-JI (trifluoromethyl) phenoxy] pyromellitic acid, 2, 3, 3', and 4'-biphenyl tetracarboxylic acid, 3, 3', 4, and 4'-tetracarboxy diphenyl ether, 2, 3', 3, 4'-tetra-carboxy diphenyl ether, 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic acid, 2, 3, 6, 7-tetra-carboxy naphthalene, 1, 4 and 5, 7-tetra-carboxy naphthalene, 1, 4, 5, 6-tetra-carboxy naphthalene, 3, 3', 4, and 4'-tetra-carboxy diphenylmethane, 3, 3', 4, and 4'-tetra-carboxy diphenylsulfone, 2, and 2-screw [3, 4-dicarboxy phenyl] propane, 2 and 2-screw [3, 4-dicarboxy phenyl] hexafluoropropane, A 5 and 5'-screw (trifluoromethyl) -3, 3', 4, and 4'-tetra-carboxy biphenyl, A 2, 2', 5, and 5'-tetrakis (trifluoromethyl) -3, 3', 4, and 4'-tetra-carboxy biphenyl, 5 and 5'-screw (trifluoromethyl) -3, 3', 4, and 4'-tetra-carboxy diphenyl ether, A 5 and 5'-screw (trifluoromethyl) -3, 3', 4, and 4'-tetra-carboxy benzophenone, Screw [(trifluoromethyl) dicarboxy phenoxy] benzene, Screw [(trifluoromethyl) dicarboxy phenoxy] (trifluoromethyl) benzene, Screw (dicarboxy phenoxy) (trifluoromethyl) benzene, Screw (dicarboxy phenoxy) screw (trifluoromethyl) benzene, Screw (dicarboxy phenoxy) tetrakis (trifluoromethyl) benzene, 3, 4, 9, 10-tetra-carboxy perylene, 2, and 2-screw [4-(3, 4-dicarboxy phenoxy) phenyl] propane, Butane tetracarboxylic acid, cyclopentane tetracarboxylic acid, 2, and 2-screw [4-(3, 4-dicarboxy phenoxy) phenyl] hexafluoropropane, A screw [(trifluoromethyl) dicarboxy phenoxy] biphenyl, A screw [(trifluoromethyl) dicarboxy phenoxy] BISHI (trifluoromethyl) biphenyl, Screw [(trifluoromethyl) dicarboxy phenoxy] diphenyl ether, A screw (dicarboxy phenoxy) screw (trifluoromethyl) biphenyl, Screw (3, 4-dicarboxy phenyl) dimethylsilane, 1, 3-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) tetramethyl disiloxane, It is difluoro pyromellitic acid, 1, 4-screw (3, 4-dicarboxy trifluoro phenoxy) tetrafluoro benzene, 1, and 4-screw (3, 4-bis-carboxy trifluoro phenoxy) octafluoro biphenyl etc.

[0020] Also in these tetracarboxylic acid, 2 which has a fluorine substituent, 2-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) hexafluoropropane, 1, 4-screw (3, 4-dicarboxy trifluoro phenoxy) tetrafluoro benzene, pyromellitic acid (trifluoromethyl), JI (trifluoromethyl) pyromellitic acid, difluoro pyromellitic acid, etc. are 2 and 2-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) hexafluoropropane and 1, and 4-screw (3, 4-dicarboxy trifluoro phenoxy) tetrafluoro benzene desirable still more preferably.

[0021] As diamine, the following are mentioned, for example, m-phenylenediamine, 2, 4-diaminotoluene, 2, 4-diamino xylene, 2, 4-diamino duren, 4-(1H, 1H, and 11H-eicos fluoro undeca NOKISHD)-1, 3-diaminobenzene, 4-(1H and 1H-perfluoro-1-swine NOKISHD)-1, 3-diaminobenzene, 4-(1H and 1H-perfluoro-1-heptanoxy)-1, 3-diaminobenzene, 4-(1H and 1H-perfluoro-1-octanoxy)-1, 3-diaminobenzene, 4-(pentafluoro phenoxy)-1, 3-diaminobenzene, 4-(2, 3, 5, 6-tetrafluoro phenoxy)-1, 3-diaminobenzene, 4-(4-fluorophenoxy)-1, 3-diaminobenzene, 4-(1H, 1H, 2H, and 2H-perfluoro-1-hexanoxy)-1, 3-diaminobenzene, 4-(1H, 1H, 2H, and 2H-perfluoro-1-dodeca NOKISHI)-1, 3-diaminobenzene, P-phenylene diamine, 2, 5-diaminotoluene, 2, 3 and 5, 6-tetramethyl-p-phenylene diamine, 2, 5-diamino benzotrifluoride, a screw (torr fluoro methyl) phenylenediamine, Diamino tetrapod (trifluoromethyl) benzene, diamino (pentafluoro ethyl) benzene, 2, 5-diamino (perfluoro heptyl) benzene, 2, 5-diamino (perfluoro butyl) benzene, A benzidine, 2, and 2'-dimethyl benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine, A 3 and 3'-dimethoxy benzidine, 2, and 2'-dimethoxy benzidine, A 3, 3', 5, and 5'-tetramethyl benzidine, 3, and 3'-diacetyl benzidine, The 2 and 2'-screw (trifluoromethyl) -4, a 4'-diamino biphenyl, The 2 and 2'-screw (trifluoro methoxy) -4, a 4'-diamino biphenyl, The octafluoro benzidine, 3, and 3'-screw (trifluoromethyl) -4, a 4'-diamino biphenyl, The 3 and 3'-screw (trifluoro methoxy) -4, a 4'-diamino biphenyl, 4 and 4'-diamino diphenyl ether, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, 4, and 4'-diaminodiphenyl sulfone, 2, and 2-screw (p-aminophenyl) propane, The 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino diphenyl ether, 3, and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 1, 2-screw (ANIRINO) ethane, 2, and 2-screw (p-aminophenyl) hexafluoropropane, 1, 3-screw (ANIRINO) hexafluoropropane, 1, 4-screw (ANIRINO) octafluoro butane, 1, 5-screw (ANIRINO) deca fluoro pentane, 1, a 7-screw (ANIRINO) tetra-deca fluoro heptane, The 2 and 2'-screw (trifluoromethyl)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/10/03

thermal-expansion control, it has reported that Matsuura and others is realizable by copolymerizing the polyimide with a coefficient of thermal expansion small 26 419 pages - pages [423] of Macromolecules published in 1993, and polyimide with a big coefficient of thermal expansion. About low form birefringence, Koshobu and others clarifies polyimide with a comparatively small birefringence at collection 44-volume 316 pages of drafts of the 44th Society of Polymer Science, Japan annual meeting. Thus, the light transmission nature and the refractive-index controllability which are demanded when using polyimide as an optical material, a coefficient-of-thermal-expansion controllability, and low form birefringence are realized by some approaches.

[0006] However, an old approach can be applied only to specific polyimide, such as changing the chemical structure of polyimide itself, performing copolymerization, and irradiating an electron ray, or a complicated process also has troubles, such as need, present — if these engine performance can be added by the simple approach using the polyimide of business, it is expected that the applicability of an optical application is also expanded by leaps and bounds.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the approach of making the light transmission nature and the refractive-index controllability which are required of the polyimide for optics, a coefficient-of-thermal-expansion controllability, and low form birefringence giving polyimide by the simple approach, and the ingredient for it.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the aforementioned purpose, by blending with polyimide the particle of the silicon dioxide which controlled particle size, as a result of inquiring wholeheartedly, they find out that transparency is not spoiled but refractive-index control, coefficient-of-thermal-expansion control, and reduction of a birefringence can be performed, and came to complete this invention.

[0009] That is, invention of the 1st of this invention is a silicon-dioxide particle content polyamide acid solution, and is characterized by the particle size of a silicon-dioxide particle being 0.5-50nm in the silicon-dioxide particle content PORA imido acid solution which uses a silicon-dioxide particle and a polyamide acid as a principal component.

[0010] Invention of the 2nd of this invention is characterized by being a silicon-dioxide particle content polyamide acid solution according to claim 1, and a polyamide acid solution being a fluorination polyamide acid solution.

[0011] Invention of the 3rd of this invention is a silicon-dioxide particle content polyimide film, and is characterized by the particle size of a silicon-dioxide particle being 0.5-50nm in the silicon-dioxide particle content polyimide film which uses a silicon-dioxide particle and polyimide as a principal component.

[0012] Invention of the 4th of this invention is characterized by being a silicon-dioxide particle content polyimide film according to claim 3, and polyimide being fluorination polyimide.

[0013] Invention of the 5th of this invention is the refractive-index control approach of a polyimide film, and is characterized by blending the silicon-dioxide particle whose particle size is 0.5-50nm into a polyimide film, adjusting the loadings, and controlling a refractive index.

[0014] Invention of the 6th of this invention is the coefficient-of-thermal-expansion control approach of a polyimide film, and is characterized by blending the silicon-dioxide particle whose particle size is 0.5-50nm into a polyimide film, adjusting the loadings, and controlling coefficient of thermal expansion.

[0015] Invention of the 7th of this invention is the birefringence reduction approach of a polyimide film, and is characterized by blending the silicon-dioxide particle whose particle size is 0.5-50nm into a polyimide film, and reducing a birefringence.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains [this invention] in full detail about the gist of the operation.

[0017] As the polyamide acid used by this invention, and polyimide, the polyamide acid and polyimide which are manufactured from the tetracarboxylic acid shown below, for example, or its derivative and diamine are mentioned. In addition, these polyamide acids, the copolymer of

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/10/03

-4, 4'-diamino diphenyl ether, The 3 and 3'-screw (trifluoromethyl) -4, 4'-diamino diphenyl ether, 3, 3', 5, and 5'-tetrakis (trifluoromethyl) -4, 4'-diamino diphenyl ether, The 3 and 3'-screw (trifluoromethyl) -4, a 4'-diamino benzophenone, 4 and 4'-diamino-para terphenyl, 1, 4-screw (p-aminophenyl) benzene, p-screw (4-amino-2-trifluoro methylphenoxy) benzene, Screw (amino phenoxy) screw (trifluoromethyl) benzene, screw (amino phenoxy) tetrakis (trifluoromethyl) benzene, A 4 and 4'-screw (4-amino-2-trifluoro methylphenoxy) biphenyl, 2 and 2-screw [4-(p-aminophenoxy) phenyl] propane, 4 and 4'-screw (3-amino phenoxyphenyl) diphenylsulfone, 2 and 2-screw [4-(4-amino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane, 2 and 2-screw [4-(3-amino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane, 2 and 2-screw [4-(2-amino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane, 2 and 2-screw [4-(4-amino phenoxy)-3 and 5-difluoromethyl phenyl] hexafluoropropane, A 4 and 4'-screw (4-amino-2-trifluoro methylphenoxy) biphenyl, A 4 and 4'-screw (4-amino-3-trifluoro methylphenoxy) biphenyl, 4 and 4'-screw (4-amino-2-trifluoro methylphenoxy) diphenylsulfone, 4 and 4'-screw (3-amino-5-trifluoro methylphenoxy) diphenylsulfone, 2 and 2-screw [4-(4-amino-3-trifluoro methylphenoxy) phenyl] hexafluoropropane, A screw [(trifluoromethyl) amino phenoxy] biphenyl, screw [(trifluoromethyl) amino phenoxy] phenyl] hexafluoropropane, Diamino anthraquinone, 1, 5-diamino naphthalene, 2, 6-diamino naphthalene, Screw [(2-amino phenoxy) phenyl] hexafluoro isopropyl] benzene, The screw (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-aminophenyl) ether, A screw (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-aminophenyl) sulfide, 1, 3-screw (3-aminophenyl) tetramethyl disiloxane, 1, 4-screw (3-aminopropyl dimethylsilyl) benzene, There is a screw (4-aminophenyl) diethylsilane, 1, 3-diamino tetrafluoro benzene, 1, 4-diamino tetrafluoro benzene, 4, and 4'-screw (tetrafluoro amino phenoxy) octafluoro biphenyl etc.

[0022] 2 which has a fluorine substituent also in such diamines, the 2'-screw (trifluoromethyl) -4, a 4'-diamino biphenyl, The screw (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-aminophenyl) ether, 2 and 2-screw (p-aminophenyl) hexafluoropropane, 1, 3-diamino tetrafluoro benzene, The 2 and 2'-screw (trifluoro methoxy) -4, a 4'-diamino biphenyl, The screw (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-aminophenyl) ether etc. is desirable. They are the 2 and 2'-screw (trifluoromethyl) -4, a 4'-diamino biphenyl, and the screw (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-4-aminophenyl) ether still more preferably.

[0023] In the polyamide acid obtained from above tetracarboxylic acid and diamines, and polyimide, the so-called fluorination polyamide acid and fluorination polyimide with which the fluorine-containing substituent entered into what [what is obtained from the diamine which has the tetracarboxylic acid and the fluorine substituent which have a fluorine substituent], i.e., a repeat structural unit, are suitable from a damp-proof viewpoint. Moreover, although it is suitable also from a viewpoint of light transmission nature, it is especially suitable from a penetrable viewpoint of an optical-communication wavelength field with a wavelength of 1.0-1.7 micrometers.

[0024] In order that the silicon-dioxide particle used for this invention may prevent dispersion of light and may give high light transmission nature, its one where particle size is smaller is desirable. In consideration of the dispersibility of the range of 0.5-50nm, especially a particle, I think that the range of 5-50nm is suitable practical. the approach a particle size here generally presumes the particle size of a particle, and Bet known — the particle size defined using law is meant.

[0025] The approach of blending with a polyamide acid solution or a polyimide solution the solution which made the solvent which dissolves a polyamide acid and polyimide distribute a silicon-dioxide particle as the combination approach of the polyamide acid solution of a silicon-dioxide particle or a polyimide solution can be used. As this example, the ORGANO silica sol by Nissan Chemical Industries, Ltd. etc. can be used. Moreover, the approach of blending a silicon-dioxide particle with a direct polyamide acid solution or a polyimide solution using a ball mill etc. can also be used.

[0026] The loadings of a silicon-dioxide particle may be freely changed with the value of the refractive index made into an aim, or coefficient of thermal expansion. When the mechanical strength of a polyimide film is considered, an upper limit is considered to be the need at least 1 wt% from a viewpoint of property control about 50wt%.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/10/03

[0027] Thus, in order to produce a film from the adjusted silicon-dioxide particle combination polyamide acid solution or a polyimide solution, it is the same as that of the usual polyimide film production approach, and is good. For example, it is producible by the following approach. A polyamide acid solution or a polyimide solution is applied to uniform thickness with a spin coat method, a dip method, etc. on substrates, such as silicon. It heats after that for volatilization of a solvent. When using a polyamide acid solution, heating required for imide-izing is performed further.

[0028] What is necessary is just to adjust the loadings of a silicon-dioxide particle similarly that what is necessary is just to adjust the loadings of a silicon-dioxide particle in order to control the refractive index of a silicon-dioxide particle combination polyimide film, in order to control coefficient of thermal expansion.

[0029]

[Example] Although this invention is explained in more detail using some examples below, this invention is not limited to these examples.

[0030] 2 and 2-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) hexafluoropropane 2 anhydrides (it is written as 6FDA below) [88.8] (0.2mole) and 2, 2'-screw (trifluoromethyl) -4, and 4'-diamino biphenyl (it outlines Following TFDB) 64.0g (0.2 mols) and 1000g (it outlines Following DMAc) of N,N-dimethylacetamide were added to the example 1 Erlenmeyer flask. This mixture was stirred for three days at the room temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the concentration about 15 wt(s)% polyamide acid solution (it is written as 6FDA / TFDB polyamide acid solution below) was obtained.

[0031] 6FDA / 8.52g of obtained TFDB polyamide acid solutions, and 1.53g (ORGANO silica sol DMAc-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) of silicon-dioxide particle distribution solutions which scattered the silicon-dioxide particle with a particle size of 10-20nm to DMAc by 20wt(s)% were put into the glass container with a capacity of 100ml, it stirred at the room temperature for 24 hours, and the transparent and colorless silicon-dioxide particle content polyamide acid solution was obtained.

[0032] Next, this silicon-dioxide particle content polyamide acid solution was dropped at the silicon substrate with an oxide film, and it considered as the film of uniform thickness with the spin coat method. Then, in oven, it heated at 160 degrees C by 70 degrees C for 2 hours, this was heated at 350 degrees C by 250 degrees C for 1 hour for 30 minutes for 1 hour, imide-ization was performed, and the silicon-dioxide particle content polyimide film with a thickness of about 13 micrometers was obtained. this polyimide film — a silicon-dioxide particle — 20wt(s)% — it contains.

[0033] The measurement result of the light transmittance of the obtained silicon-dioxide particle 20wt% content polyimide film, a refractive index, and coefficient of thermal expansion is shown in Table 1.

[0034] The silicon-dioxide particle content polyamide acid solution was produced so that it might become 10wt(s)% about the silicon-dioxide particle content of an example 2 silicon-dioxide particle content polyimide film, and the silicon-dioxide particle content polyimide film was obtained like the example 1.

[0035] The measurement result of the light transmittance of the obtained silicon-dioxide particle 10wt% content polyimide film, a refractive index, and coefficient of thermal expansion is shown in Table 1.

[0036] The silicon-dioxide particle content polyamide acid solution was produced so that it might become 5wt(s)% about the silicon-dioxide particle content of an example 3 silicon-dioxide particle content polyimide film, and the silicon-dioxide particle content polyimide film was obtained like the example 1.

[0037] The measurement result of the light transmittance of the obtained silicon-dioxide particle 5wt% content polyimide film, a refractive index, and coefficient of thermal expansion is shown in Table 1.

[0038] The silicon-dioxide particle content polyimide film was obtained like the example 1 except having set particle size of an example 4 - 6 silicon-dioxide particle to 30-40nm, and having made these loadings into 10wt% (example 5) and 5wt(s)% (example 6) 20wt(s)% (example 4).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/10/03

JP.11-012465A [DETAILED DESCRIPTION]

7/7 ページ

[0051] (4) Coefficient of thermal expansion can be controlled by changing the loadings of the silicon-dioxide particle whose particle size is 15-20nm, without spoiling the light transmission nature of a polyimide film.

[0052]

[Effect of the Invention] The polyimide film produced using the silicon-dioxide particle content polyamide acid solution of this invention as stated above can control a refractive index and coefficient of thermal expansion by adjusting the content of a silicon-dioxide particle, without spoiling light transmission nature. Moreover, the reduction effectiveness of a birefringence is also remarkable.

[0053] In using the polyimide film of this invention as optical components, such as optical waveguide, there is an advantage with these simply producible by using these descriptions as well as the refractive index and coefficient of thermal expansion of these optical components being controllable.

[Translation done.]

[0039] The measurement result of the light transmittance of the obtained silicon-dioxide content polyimide film, a refractive index, and coefficient of thermal expansion is shown in Table 1.

[0040] The polyimide film which does not contain a silicon-dioxide particle was obtained from 6FDA / TFDB polyamide acid solution produced in the example of comparison 1 example 1.

[0041] The measurement result of the light transmittance of the obtained polyimide film, a refractive index, and coefficient of thermal expansion is shown in Table 1.

[0042] In example of comparison 2 example 1, the silicon-dioxide particle 20wt% content polyimide film was obtained like the example 1 using the silicon-dioxide particle whose particle size is 70-100nm.

[0043] The measurement result of the light transmittance of the obtained polyimide film and a refractive index is shown in Table 1.

[0044] In example of comparison 3 example 1, the silicon-dioxide particle 20wt% content polyimide film was obtained like the example 1 using the silicon-dioxide particle whose particle size is 500nm. This film hardly penetrated light and measurement of a refractive index was not completed.

[0045]

[Table 1]

	粒子径 nm	配合 wt%	屈折率TE	屈折率TM	透光率 %	熱膨張係 ppm
実施例 1	10-20	20	1.4253	1.4297	90	54
実施例 2	10-20	10	1.4143	1.5099	90	75
実施例 3	10-20	5	1.4171	1.4503	90	54
実施例 4	30-40	20	1.4261	1.4396	90	53
実施例 5	30-40	10	1.4139	1.4607	90	53
実施例 6	30-40	5	1.4138	1.4636	90	55
比較例 1	-	0	1.4228	1.4321	90	72
比較例 2	70-100	20	測定できず	測定できず	15	測定 可
比較例 3	500	20	測定できず	測定できず	0	測定 可

[0046] In addition, particle size is the value defined using the Bet method. Loadings are weight [of the particle in a polyimide film] %. A refractive index is a value with a wavelength of 1320nm measured by the prism coupler method. In addition, the electric field vector of the polarization which carries out incidence to a refractive index TE is the refractive index of a direction parallel to a substrate front face, and a refractive index TM is a refractive index of the direction where plane of polarization is perpendicular to this. A birefringence is the difference of a refractive index TE and a refractive index TM. Light transmittance is a value with a wavelength of 500nm measured using the spectrophotometer. Moreover, coefficient of thermal expansion was measured using the apparatus for thermomechanical analysis, and was expressed with the average coefficient of thermal expansion of 50 degrees C - 300 degrees C.

[0047] The following thing is clear from Table 1.

[0048] (1) The light transmission nature of the polyimide film with which particle size blended the thing 70nm or more to the light transmittance as the thing whose silicon-dioxide particle is not blended with the light transmission nature same [the polyimide film which blended that whose particle size of a silicon-dioxide particle is 15-20nm] being shown is notably bad.

[0049] (2) A refractive index can be controlled by changing the loadings of the silicon-dioxide particle whose particle size is 15-20nm, without spoiling the light transmission nature of a polyimide film.

[0050] (3) A birefringence can be reduced by changing the loadings of the silicon-dioxide particle whose particle size is 15-20nm, without spoiling the light transmission nature of a polyimide film.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/10/03

POLYAMIC ACID SOLUTION, POLYIMIDE FILM, AND METHOD FOR CONTROLLING PROPERTIES OF POLYIMIDE FILM

Patent Number: JP11012465
Publication date: 1999-01-19
Inventor(s): SASAKI SHIGEKUNI; MATSUURA TORU; KOSHIYOUNO NOBUTAKE; MARUNO TORU; YAMADA NORIYOSHI
Applicant(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
Requested Patent: ☐ JP11012465
Application Number: JP19970170183 19970626
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L79/08; C08J5/18; C08K3/36; C08K7/16; G02B1/04; G02B5/30
EC Classification:
Equivalents: JP3486325B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamic acid soln. which is useful for producing a polyimide film of which the refractive index or thermal expansion coefficient can be controlled without detriment to the light transmittance and which exhibits a remarkably decreased birefringence by using a polyamic acid and fine silicon dioxide particles having specified particle sizes as the main ingredients and by adjusting the content of the particles.

SOLUTION: Fine silicone dioxide particles having particle sizes of 0.5-50 nm, pref. 5-50 nm, and a polyamic acid, pref. a fluorinated polyamic acid [e.g. one prepd. by reacting 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride with 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl], are used as the main ingredients. The amt. of the silicone dioxide particles incorporated into a polyimide film is required to be 50 wt.% or lower in terms of mechanical strengths and to be 1 wt.% or higher in terms of controlling the properties.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12465

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
			B
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	
7/16		7/16	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-170183	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月26日	(72) 発明者	佐々木 重邦 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	松浦 徹 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	小勝負 信建 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸溶液、ポリイミドフィルムおよびポリイミドフィルムの特性制御方法

(57) 【要約】

【課題】 光学用材料に要求される光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性および低複屈折性を有するポリイミドフィルムの提供。

【解決手段】 二酸化ケイ素微粒子とポリイミドを主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムにおいて、二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5~50nmであることを特徴とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化ケイ素微粒子とポリアミド酸を主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液において、二酸化ケイ素微粒子の粒径が 0.5～50nm であることを特徴とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液。

【請求項 2】 ポリアミド酸溶液がフッ素化ポリアミド酸溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液。

【請求項 3】 二酸化ケイ素微粒子とポリイミドを主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムにおいて、二酸化ケイ素微粒子の粒径が 0.5～50nm であることを特徴とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルム。

【請求項 4】 ポリイミドがフッ素化ポリイミドであることを特徴とする請求項 3 に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルム。

【請求項 5】 ポリイミドフィルム中に粒径が 0.5～50nm である二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して屈折率を制御することを特徴とするポリイミドフィルムの屈折率制御方法。

【請求項 6】 ポリイミドフィルム中に粒径が 0.5～50nm である二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して熱膨張率を制御することを特徴とするポリイミドフィルムの熱膨張率制御方法。

【請求項 7】 ポリイミドフィルム中に粒径が 0.5～50nm である二酸化ケイ素微粒子を配合して複屈折を低減することを特徴とするポリイミドフィルムの複屈折低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリイミド材料に関し、特に光学用途に使用できるポリイミド材料およびその特性制御に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性に優れた高分子材料で、LSI などの層間絶縁膜、フルキシブルプリント基板などの電子材料として用いられている。電子材料にとって半導体プロセスに適合できるか、ハンダ工程に耐えるかは重要なポイントであり、従って耐熱性は不可欠な特性である。電子材料への適用は、耐熱性に優れているポリイミドの性能が如何なく発揮される適用先であると言える。

【0003】ところで光通信システムの進展に伴い、光学材料においても電子材料と同様な要求が顕在化してきている。例えば光部品構成に必須な光導波路の作製には、半導体プロセスとの適合性が要求されるし、また光配線と電気配線が同じ基板上に作製されるため光導波路にはハンダ耐熱性も要求される。これまでの高分子光学材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボ

ネート、ポリスチレンなどがあるが、ハンダ工程に耐える耐熱性は有していない。その点ポリイミドは耐熱性に優れているため、光学材料としても期待できる。

【0004】ポリイミドを光学材料として使用する場合ポリイミドには様々な性能が要求されるが、特に光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性、低複屈折性は光学材料として極めて重要な特性である。光透過性はポリイミドを光伝搬媒体として使用する場合は特に重要である。屈折率制御性は、光の結合、閉じ込め等に重要である。また熱膨張率制御性は、基板との熱膨張率の相違により発生する応力による問題、例えば基板のそり、接着信頼性などを解決するために重要である。さらに低複屈折性は光学部品の偏波依存性を起こさないために重要である。

【0005】一般にポリイミドは、ポリイミド特有の褐色を呈し、光透過性に劣っている。これまで光学用途に使用されていない最も大きな理由は光透過性に劣るということにある。ポリイミドの光透過性の向上については最近幾つかの報告がされはじめており、例えば SAMPE JOURNAL JULY/AUGUST 1985 の 28 頁には光透過性に優れたポリイミドの例が報告されている。また本発明者らは特開平 3-72528 号で光透過性に優れたフッ素化ポリイミドを明らかにしている。屈折率制御性については本発明者らは特開平 4-8734 号では 2 種類のフッ素化ポリイミドを共重合し、フッ素含量を調整することにより実現している。また特開平 6-51146 号ではフッ素化ポリイミドに電子線を照射し、その照射量を制御することにより屈折率を制御できることを明らかにしている。熱膨張率制御については、松浦らは 1993 年に発行された Macromolecules の 26 巻 419 頁～423 頁に熱膨張率の小さなポリイミドと熱膨張率の大きなポリイミドを共重合することにより実現できることを報告している。低複屈折性については、小勝らは第 44 回高分子学会年次大会の予稿集 44 巻 316 頁に複屈折が比較的小さいポリイミドを明らかにしている。このようにポリイミドを光学材料として使用する場合に要求される光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性、低複屈折性を幾つかの方法で実現している。

【0006】しかしながらこれまでの方法は、ポリイミド自体の化学構造を変えたり、共重合を行ったり、また電子線を照射するなど特定のポリイミドにしか適用できないとか複雑な工程が必要などの問題点もある。現用のポリイミドを用いて簡易な方法でこれらの性能を付加できれば、光学用途への適用範囲も飛躍的に拡大されるものと期待される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光学用ポリイミドに要求される光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性、低複屈折性を簡易な方法でポリイミドに付与させる方法とそのための材料を提供することを目的とす

る。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するため、鋭意検討を行った結果ポリイミドに粒径を制御した二酸化ケイ素の微粒子を配合することにより透明性を損なわず屈折率制御、熱膨張率制御また複屈折の低減ができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の第1の発明は、二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液であって、二酸化ケイ素微粒子とポリアミド酸を主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミド酸溶液において二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5～50nmであることを特徴とする。

【0010】本発明の第2の発明は、請求項1に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液であって、ポリアミド酸溶液がフッ素化ポリアミド酸溶液であることを特徴とする。

【0011】本発明の第3の発明は、二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムであって、二酸化ケイ素微粒子とポリイミドを主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムにおいて、二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5～50nmであることを特徴とする。

【0012】本発明の第4の発明は、請求項3に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムであって、ポリイミドがフッ素化ポリイミドであることを特徴とする。

【0013】本発明の第5の発明は、ポリイミドフィルムの屈折率制御方法であって、ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して屈折率を制御すること

を特徴とする。

【0014】本発明の第6の発明は、ポリイミドフィルムの熱膨張率制御方法であって、ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して熱膨張率を制御すること

を特徴とする。

【0015】本発明の第7の発明は、ポリイミドフィルムの複屈折低減方法であって、ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合して複屈折を低減すること

を特徴とする。

【発明の実施の形態】以下、本発明についてその実施の形態について詳説する。

【0017】本発明で使用するポリアミド酸、ポリイミドとしては、例えば以下に示すテトラカルボン酸またはその誘導体とジアミンから製造されるポリアミド酸、ポリイミドが挙げられる。なおこれらのポリアミド酸、ポリイミドの共重合体、混合物も使用できる。

【0018】テトラカルボン酸ならびにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次の

ようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げる。

【0019】(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ〕ピロメリット酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3',3,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,6-テトラカルボキシナフタレン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ〕ベンゼン、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ〕(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3,4,9,10-テトラカルボキシペリレン、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ〕ビフェニル、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ〕ビシ(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ〕ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1,4-ビス(3,4-ビスカルボキシトリフルオロフ

ェノキシ) オクタフルオロビフェニルなどである。

【0020】これらのテトラカルボン酸類の中でも、フッ素置換基を有する2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジフルオロピロメリット酸等が好ましく、さらに好ましくは2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンおよび1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンである。

【0021】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4-(1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(4-フルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロブチル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパ

ン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(アニリノ)エタン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1, 5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1, 7-ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプタン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4-ビス(p-アミノフェニル)ベンゼン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)トリフルオロメチルベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-p-クオーターフェニル、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)フェニル]ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス[(2-(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニ

ル)スルフィド、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、1, 3-ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル等がある。

【0022】これらのジアミン類の中でも、フッ素置換基を有する2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、2, 2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ジアミノテトラフルオロベンゼン、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル等が好ましく、さらに好ましくは2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルである。

【0023】上記のようなテトラカルボン酸およびジアミンから得られるポリアミド酸およびポリイミドの中では、フッ素置換基を有するテトラカルボン酸およびフッ素置換基を有するジアミンから得られるもの、すなわち繰り返し構造単位中に含フッ素置換基が入ったいわゆるフッ素化ポリアミド酸、フッ素化ポリイミドが耐湿性の観点から好適である。また光透過性の観点からも好適であるが、特に波長1.0~1.7 μ mの光通信波長領域の透過性の観点から好適である。

【0024】本発明に使用する二酸化ケイ素微粒子は、光の散乱を防ぎ高い光透過性を持たせるため粒径が小さいほうが好ましい。0.5~50nmの範囲、特に微粒子の分散性を考慮して実用的には5~50nmの範囲が好適と考える。ここでの粒径は一般に粒子の粒径を推定する方法と知られているBet法を用いて定めた粒径を意味する。

【0025】二酸化ケイ素微粒子のポリアミド酸溶液やポリイミド溶液の配合方法としては、二酸化ケイ素微粒子をポリアミド酸やポリイミドを溶解する溶媒に分散させた溶液をポリアミド酸溶液やポリイミド溶液に配合する方法が使用できる。この例としては日産化学工業株式会社製のオルガノシリカゾルなどが使用できる。また二酸化ケイ素微粒子を直接ポリアミド酸溶液やポリイミド溶液にボールミルなどを使用して配合する方法も使用できる。

【0026】二酸化ケイ素微粒子の配合量は狙いとする屈折率や熱膨張率の値によって自由に变化させて良い。ポリイミドフィルムの機械的強度を考えた場合上限は50wt%程度で、特性制御の観点からは最低1wt%は必要と考える。

【0027】このようにして調整した二酸化ケイ素微粒子配合ポリアミド酸溶液やポリイミド溶液からフィルムを作製するには、通常のポリイミドフィルム作製方法と同様で良い。例えば次の方法で作製できる。シリコンなどの基板上にポリアミド酸溶液またはポリイミド溶液をスピンコート法、ディップ法等により、均一な厚さに塗布する。その後溶媒の揮発のため加熱する。ポリアミド酸溶液を用いる場合はイミド化に必要な加熱をさらに行う。

【0028】二酸化ケイ素微粒子配合ポリイミドフィルムの屈折率を制御するためには、二酸化ケイ素微粒子の配合量を調整すればよく、また熱膨張率を制御するためには、同様に二酸化ケイ素微粒子の配合量を調整すればよい。

【0029】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0030】実施例1

20 三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(以下6FDAと略記する)88.8g(0.2mol)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(以下TFDBと略記する)64.0g(0.2mol)およびN, N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略記する)1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度約15wt%のポリアミド酸溶液(以下6FDA/TFDBポリアミド酸溶液と略記する)を得た。

30 【0031】容量100mlのガラス製容器に、得られた6FDA/TFDBポリアミド酸溶液8.52gと、粒径10~20nmの二酸化ケイ素微粒子をDMAcに20wt%分散させた二酸化ケイ素微粒子分散溶液(オルガノシリカゾルDMAc-ST、日産化学工業株式会社製)1.53gを入れ、室温で24時間攪拌し、無色透明な二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を得た。

40 【0032】次にこの二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を酸化膜が付いたシリコン基板に滴下し、スピンコート法で均一な厚さの膜とした。続いてこれをオーブン中で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行い、厚さ約13 μ mの二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは二酸化ケイ素微粒子を20wt%含有している。

【0033】得られた二酸化ケイ素微粒子20wt%含有ポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0034】実施例2

50 二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムの二酸化ケ

イ素微粒子含有量を10wt%となるように二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミド酸溶液を作製し、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。

【0035】得られた二酸化ケイ素微粒子10wt%含有ポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0036】実施例3

二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムの二酸化ケイ素微粒子含有量を5wt%となるように二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミド酸溶液を作製し、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。

【0037】得られた二酸化ケイ素微粒子5wt%含有ポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0038】実施例4～6

二酸化ケイ素微粒子の粒径を30～40nmとし、この配合量を20wt%（実施例4）、10wt%（実施例5）および5wt%（実施例6）とした以外は、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。

【0039】得られた二酸化ケイ素含有ポリイミドフィ

*ルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0040】比較例1

実施例1で作製した6FDA/TFDBポリイミド酸溶液から二酸化ケイ素微粒子を含まないポリイミドフィルムを得た。

【0041】得られたポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0042】比較例2

実施例1において粒径が70～100nmの二酸化ケイ素微粒子を用いて、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子20wt%含有ポリイミドフィルムを得た。

【0043】得られたポリイミドフィルムの光透過率、屈折率の測定結果を表1に示す。

【0044】比較例3

実施例1において粒径が500nmの二酸化ケイ素微粒子を用いて、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子20wt%含有ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは光をほとんど透過せず、屈折率の測定はできなかった。

【0045】

【表1】

	粒径 nm	配合量 wt%	屈折率TE	屈折率TM	複屈折	光透過率 %	熱膨張率 ppm
実施例1	10-20	20	1.5053	1.4997	0.0056	90	54
実施例2	10-20	10	1.5141	1.5069	0.0072	90	55
実施例3	10-20	5	1.5171	1.5093	0.0078	90	56
実施例4	30-40	20	1.5091	1.4996	0.0095	90	53
実施例5	30-40	10	1.5139	1.5087	0.0052	90	53
実施例6	30-40	5	1.5188	1.5090	0.0098	90	55
比較例1	-	0	1.5208	1.5127	0.0081	90	70
比較例2	70-100	20	測定できず	測定できず	測定できず	78	未測定
比較例3	500	20	測定できず	測定できず	測定できず	0	未測定

【0046】なお粒径はBet法を用いて定めた値である。配合量はポリイミドフィルム中の微粒子の重量%である。屈折率はプリズムカップラー法で測定した波長1320nmでの値である。なお屈折率TEとは入射する偏波の電界ベクトルが基板表面に平行な方向の屈折率であり、屈折率TMとは偏波面がこれに垂直な方向の屈折率である。複屈折は屈折率TEと屈折率TMの差である。光透過率は分光光度計を用いて測定した波長500nmでの値である。また熱膨張率は熱機械分析装置を使用して測定し、50℃～300℃の平均熱膨張率で表した。

【0047】表1から次のことが明らかである。

【0048】（1）二酸化ケイ素微粒子の粒径が15～20nmのものを配合したポリイミドフィルムは光透過性が二酸化ケイ素微粒子を未配合のものと同じ光透過率を示すのに対し、粒径が70nm以上のものを配合したポリイミドフィルムの光透過性は顕著に悪い。

【0049】（2）粒径が15～20nmの二酸化ケイ素微粒子の配合量を変化させることによりポリイミドフィルムの光透過性を損なわずに屈折率を制御できる。

【0050】（3）粒径が15～20nmの二酸化ケイ素微粒子の配合量を変化させることによりポリイミドフィルムの光透過性を損なわずに複屈折を低減できる。

【0051】（4）粒径が15～20nmの二酸化ケイ

11

素微粒子の配合量を変化させることによりポリイミドフィルム^{*}の光透過性を損なわずに熱膨張率を制御できる。
【0052】
【発明の効果】以上述べてきたように本発明の二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミド酸溶液を用いて作製したポリイミドフィルムは、二酸化ケイ素微粒子の含有量を調整することにより光透過性を損なわずに屈折率や熱膨張率^{*}

12

^{*}を制御することが可能である。また複屈折の低減効果も顕著である。
【0053】本発明のポリイミドフィルムを光導波路などの光部品として用いる場合には、これらの特徴を利用することにより、これらの光部品の屈折率や熱膨張率を制御できることは勿論、これらを簡易に作製できる等の利点がある。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁶

識別記号

G 0 2 B 1/04
 5/30

F I

G 0 2 B 1/04
 5/30

(72)発明者 丸野 透

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山田 典義

東京都武蔵野市御殿山一丁目1番3号 エ
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー株
式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.